

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-024921

(43)Date of publication of application : 28.01.1992

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

H01L 21/205

(21)Application number : 02-125158

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 15.05.1990

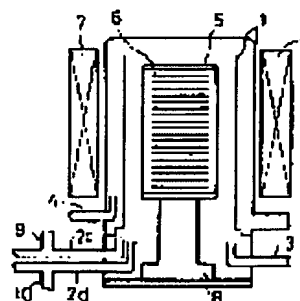
(72)Inventor : SHOJI TOSHIO  
MIYAZAKI SHINJI  
MIKATA YUICHI

## (54) FORMING METHOD FOR THIN FILM BY VAPOR DEPOSITION METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent mixture of material gas by feeding inert gas to gas supply tubes to be introduced and unused in a step of introducing material gas to become a film composition source in a vapor growth.

CONSTITUTION: A reaction furnace 1 having a plurality of semiconductor substrates 6 to be treated, secured to a quartz port 5 and disposed is reduced under pressure, and  $\text{NH}_3$  gas is supplied through a supply tube 2c. Inert gas such as nitrogen gas is fed to an atmosphere reset inert gas supply tube 3 and an atmosphere winding preventive inert gas supply tube 4 so as to prevent mixture due to diffusion of the  $\text{NH}_3$  gas. Similarly, insert gas is fed from a connected  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  gas supply tube purging inert gas supply tube 10 to an  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  gas supply tube 2d to prevent mixture of the  $\text{NH}_3$  gas. Thereafter, the inert gas fed through the tube 2d is switched to material gas  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  gas to be introduced later, and fed to the furnace 1. Then, silicon nitrate is started to be deposited on semiconductor substrates 6 to be treated, and this state is maintained until a predetermined film thickness is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-24921

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 L 21/316  
21/205

識別記号

X

庁内整理番号

6940-4M  
7739-4M

⑭ 公開 平成4年(1992)1月28日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 気相成長法による薄膜の形成方法

⑯ 特 願 平2-125158

⑰ 出 願 平2(1990)5月15日

⑱ 発 明 者 東 海 林 利 夫 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内

⑲ 発 明 者 宮 崎 伸 治 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内

⑳ 発 明 者 見 方 裕 一 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内

㉑ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉒ 代 理 人 弁 理 士 大 胡 典 夫

明 細 書

1. 発明の名称

気相成長法による薄膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 窒化硅素膜を形成するためにジクロロシランガスとアンモニアガス用の反応ガス供給管が夫々バルブを介して接続された反応炉または酸化硅素膜を形成するためにテトラエトキシシランガスの反応ガスの供給管がバルブを介して接続された反応炉において、かつ反応炉に不活性ガス供給管がバルブを介して接続された場合、供給管系全体を閉じ、真空に排気する場合及び反応ガス供給管から反応ガスを供給する場合を除き常時反応ガス供給管から当該不活性ガスを供給し、かつ不活性ガス供給管には少なくとも薄膜用原料ガスを供給する場合に不活性ガス供給管から不活性ガスを供給することを特徴とする気相成長法による薄膜の形成方法

(2) 前記形成薄膜が減圧気相成長法であることを特徴とする薄膜の形成方法

2. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、気相成長法による薄膜の形成方法に関し特に、減圧下での気相成長に好適するものである。

(従来の技術)

気相成長工程では、反応炉内に配置された被処理半導体基板を所望の温度雰囲気中に保ち、続いて所定の材料気体を供給して薄膜を形成するのが一般的である。ここで、炉体を鉛直即ち垂直方向に配置した縦型減圧気相成長装置の反応部の概略を第1図により説明する。縦型反応炉1の下部には、材料ガス供給管2、大気復帰用不活性ガス供給管3及び外気巻込み防止用不活性ガス供給管4が外部から導入され更に、反応炉1には、複数の被処理半導体基板6を固定して配置する石英製ポート(Boat)5を設置する。石英製ポート5は受台8により反応炉1内支持され更にまた、加熱源としてヒータ(Heater)7を反応炉

1の外周に配置して所定の温度に保持できるように配座している。

通常反応炉1に所望の膜生成に必要な気体を材料ガス供給管2により供給する過程では、それ以外の反応炉(図示せず)に接続する供給管は使用されない配管構造となっている。また、第1図に示したように大気復帰用不活性ガス供給管3により炉内を大気圧に復帰させ、これらにより供給する不活性ガスは、前記の目的の他に反応炉1内を不活性気体により置換する役目も果たしている。また、最近では、炉口開放時の外気巻き込み防止のために、反応炉1の尾部に外気巻き込み防止用不活性ガス供給管4を設置する型も多くなっている。このような縦型減圧気相成長装置においては、反応炉1に材料ガス供給管2より材料用ガスを供給している間、気体の供給を停止している大気復帰用不活性ガス供給管2及び外気巻き込み防止用ガス供給管3には、差圧により材料ガスが逆流するために各供給管の先端から副生成物が堆積する。また、前項のような使用方法では、膜の組成源となる材

料気体が複数種類であり、夫々用の材料ガス供給管2…が個々に反応炉に接続される配管をしているものもあるので、反応炉への接続状況の概略を第2図に示す。即ち、第1図に示した材料ガス供給管2を例えば二種類の材料ガスA、B用として反応炉の尾部に材料ガス供給管2a、2bを設置している。なお、第2図における他の部品は第1図と同じなので説明を省略する。ところで、この配管には、混合・反応により低温雰囲気でも急激に副生成物を生ずるような材料ガスを用いしかも、材料ガスとしてA及びBを反応炉1へ同時に供給しない場合、例えば材料ガスAを材料ガス供給管2aから先行導入すると、後から材料ガスBを導入する材料ガス供給管2bに差圧により材料ガスAが逆流拡散して混入する。従って、後から材料ガス供給管2bに材料ガスBを導入すると混入している材料ガスAと反応して材料ガス供給管2bの先端から副生成物が堆積する。

また、反応炉1に供給している材料ガスA、Bの供給停止時間が同時でない時では、先に供給を

停止した材料ガスB用供給管2bに、未だ供給が続いている材料ガスAが拡散混入するために、供給管2bに残留する材料ガスBとの反応による副生成物が堆積する。

この材料ガスとしてジクロルシラン(以下 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ と記載する)とアンモニア(以下 $\text{NH}_3$ と記載する)により窒化シリコン(Silicon)を形成する場合は、反応炉1を減圧状態としてから膜組成と膜厚分布の安定化を図るために $\text{NH}_3$ ガスを先行して導入するのが通常であるが、前記のように $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガス用供給管内に差圧により $\text{NH}_3$ ガスが拡散混入する。そこに $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガスが反応炉1に供給され始めると反応炉1内に配置する石英ポート5に固定した被処理半導体基板6に窒化珪素の堆積が始まる。材料ガスである $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$ 系による窒化珪素膜の堆積は、700℃～800℃で行われるが、約150℃以下の低温雰囲気中で混合すると、塩化アンモニウム(Ammonium)の副生成物が生ずる。このため低

温の供給管から $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガスが導入され始めた時には、そこに混入している $\text{NH}_3$ ガスと接触して塩化アンモニウムが堆積する。また、両ガスが反応炉1に供給されている間に、ガス供給を停止している低温の大気復帰用ガス供給管や外気巻き込み防止用不活性ガス供給管に前記材料ガスが拡散混入して、ここにも副生成物として塩化アンモニウムが各供給管の先端から堆積する。次に所望の時期に $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ の供給を停止することにより被処理半導体基板に対する窒化シリコン膜の堆積が終了するが、 $\text{NH}_3$ ガスは、窒化シリコン膜表面の組成を安定させるために反応炉1にしばらく供給を続ける。従って、 $\text{SiH}_2 - \text{Cl}_2$ ガス供給管内に $\text{NH}_3$ ガスが拡散混入して残留ガスとの接触により同様に先端から塩化アンモニウムが堆積する。

最近良く使用される有機系液体材料であるテトラエトキシシラン $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 以下TEOSと記載する]による酸化珪素膜の形成について説明する。第1図に示した装置に液体材料

TEOSを使用するには、その蒸気圧を稼ぐために加熱してガス化したものを供給管を通して反応炉へ供給する。この場合、供給管内におけるTEOSガスの再液化を防止するために供給管自体も加熱する。このようにして600～700℃の雰囲気に維持した反応炉へ供給されるTEOSガスが熱分解して被処理半導体基板に酸化珪素例えば二酸化珪素膜が堆積する。しかし、ガスの供給を停止している大気復帰用ガス供給管や外気巻込み防止用不活性ガス供給管には、差圧により未分解の副生ガスが混入するが、加熱されていないために混入したTEOSガス及び副生ガスが再液化してそのまま付着残留する。そして、反応炉1を大気圧状態にした時に巻込んだ外気と接して加水分解を起こし、供給管先端から酸化珪素が堆積する。

(発明が解決しようとする課題)

このような使用方法で成膜回数を重ねると、供給管先端が堆積した副生成物により閉塞される。この結果、ガスが流せなくなったりまた、堆積し

た副生成物がガスを流す時に飛散して反応炉の汚染及び被処理半導体基板に悪影響を与え信頼性の低下をもたらす。

この一例として酸化珪素膜を堆積する被処理半導体基板に付着したパーティクル(Particle)数(縦軸)と酸化珪素膜の成膜回数(横軸)の関係を第3図に示し、成膜回数が15回を超える頃になると、付着量が増える。この様な悪影響を低減するために反応炉のクリーニング(Cleaning)に合せて大気復帰用ガス供給管や外気巻込み防止用不活性ガス供給管更に材料ガス供給管の先端に脱着自在に取付けるノズル(Nozzle)などのクリーニングも実施している。

しかし、定期的なクリーニングの間には、前記の問題は解決されずまた、ノズルなどのクリーニングを行っても反応炉までの距離が短い大気復帰用ガス供給管や外気巻込み防止用不活性ガス供給管更に材料ガス供給管は徐々に副生成物が堆積して汚染される。2系統のガスを供給している時、

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

気相成長反応炉に接続する複数の反応用気体供給管に予め不活性気体を流す点に本発明に係わる気相成長法による薄膜の形成方法の特徴がある。

(作用)

本発明は、気相成長において膜組成源となる材料ガスの導入過程で導入予定及び未使用のガス供給管に不活性ガスを流しておくことにより材料ガスの混入を防止する。その結果、供給管内で発生していた副生成物を抑えかつ、二次的に発生していた副生成物の飛散による被処理半導体基板へのパーティクルの再付着・汚染をも抑えて、膜精製過程で発生する不良要因を軽減するものである。

(実施例)

本発明に係わる一実施例として縦型減圧気相成長法に配置した被処理半導体基板に材料ガス $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ と $\text{NH}_3$ を膜組成源とする酸化珪素膜を堆積させる過程を第4図を参照して説明するが、従来の技術欄と同一の部品には同一の番号

一方のガス供給系統に設置し、図面に示していないマスフローコントローラ(Mass Flow Controller)の故障やガスボンベ(Gas Bonbe)が開いていないなどの操作ミス(Miss)により、反応炉に対する材料ガスの供給を停止していても反応炉を介して供給している材料ガスが供給を停止している材料ガス供給管全体に拡散混入して副生成物が堆積して汚染してしまう時がある。大気復帰用ガス供給管や外気巻込み防止用不活性ガス供給管更に材料ガス供給管などの配管系全体をクリーニングすることは、通常不可能で複雑な配管ではなおさらである。このように配管の先端部のノズルまでは洗浄できても配管そのものは副生成物が堆積した状態で使用しているのが実状であり、被処理半導体基板へのパーティクルなどの汚染源として問題視されつつある。本発明は、このような事情により成されたもので、ガス供給管個々の本来の機能を発揮できる条件を提供することを目的とするものである。

を付ける。即ち、石英ポート5に固定した複数個の被処理半導体基板6を配置する反応炉1は、減圧状態とし、 $\text{NH}_3$ ガスを供給管2cにより供給するが、大気復帰用不活性ガス供給管3や外気巻込み防止用不活性ガス供給管4には、 $\text{NH}_3$ ガスの拡散による混入防止のために不活性ガス例えば窒素ガスを流しておく。同じく $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガス供給管2dには、連絡した $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガス供給管バージ(Purge)用不活性ガス供給管10から不活性ガスを流しておいて $\text{NH}_3$ ガスの混入を防止する。しかる後、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガス供給管2dを流れている不活性ガスを後から導入する材料ガス $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガスに切換えて反応炉1に流すと被処理半導体基板6に窒化珪素の堆積が開始して所定膜厚に達するまでこの状態を維持する。この時、大気復帰用不活性ガス供給管3や外気巻込み防止用不活性ガス供給管4には、材料ガスの拡散混入を防止するために不活性ガスを所定の時間中流し続ける。次に所望の時期に膜生成を終えるために $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガスの供給を先

行停止するがここでまた、窒化珪素膜表面の組成を安定させるためと更に、反応炉1に供給し続けている $\text{NH}_3$ ガスの拡散混入を防止するために $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガス供給管3に不活性ガスを流す。更に、大気復帰用不活性ガス供給管3と外気巻込み防止用不活性ガス供給管4内にも $\text{NH}_3$ ガス混入防止用として継続して不活性ガスを流しておく。

このように材料ガスを供給している以外の供給管内にも $\text{NH}_3$ ガスの混入防止用として不活性ガスを流しておくことにより、従来技術で副生成物として生じた塩化アンモンの堆積が防止できた。従って、副生成物の飛散による反応炉1及び被処理半導体基板5へのパーティクルの再付着などによる汚染が軽減される。また、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ と $\text{NH}_3$ ガスが反応炉に供給されている時、どちらか一方の材料ガスが何らかのトラブル(Trouble)例えばマスフローコントローラの故障やガスボンベが開いていないなどにより反応炉1への供給が停止した場合、この材料ガス用供給管に接続した不活性ガス供給管から不活性ガスを流

すインターロック(Inter Lock)対策を講ずることにより他方のガスの混入を確実に防止することができる。

他の実施例として有機液体材料であるTEOSを材料ガスとする酸化珪素膜を縦型減圧気相成長装置を利用する形成方法を第5図を参照して説明する。TEOSソース(Source)タンク(Tank)12の加熱によりガス化されて供給管2eを通して反応炉1に供給されると、熱分解して被処理半導体基板6に酸化珪素例えば二酸化珪素膜が堆積が始まる。この時、大気復帰用不活性ガス供給管3と外気巻込み防止用不活性ガス供給管4内へのTEOSガスの拡散混入を防ぐために不活性ガスを流しておく。そのために供給管内には、副生成物の堆積せず、更に生成物の飛散による反応炉1や被処理半導体基板6の汚染が軽減される。被処理半導体基板6への酸化珪素例えば二酸化珪素膜の堆積過程が終了して反応炉1内を大気圧状態にする場合、TEOSガス供給管2e内に不活性ガス供給管11から不活性ガスを流し

ておく外気混入を防止でき、しかもTEOSガスが残留した場合に発生する生成物の堆積を抑えることができる。

このようにして供給管内への材料ガスの残留または外気の拡散混入防止を目的として供給管内に不活性ガスを流すことにより供給管内及び反応炉1の汚染を防止し、ひいては被処理半導体基板6への汚染をも防止できる。しかし、不活性ガスが多く流れ過ぎると反応炉の圧力変化など膜生成のための成膜条件が変わり、生成膜の組成や特性に影響を与えることが予想される。第6図は、外気巻込み防止用不活性ガス供給管4内への材料ガス混入防止として流した $\text{N}_2$ 流量(横軸)と被処理半導体基板6に堆積した窒化珪素膜の膜厚均一性(縦軸)の関係を示しており、 $\text{N}_2$ 流量が50cc/minを超えるあたりから膜厚均一性が徐々に悪化している。第7図は、外気巻込み防止用不活性ガス供給管4内への材料ガス混入防止用として流した $\text{N}_2$ 流量(横軸)と窒化珪素膜を堆積させた被処理半導体基板6に付着したパーティク

ル数（縦軸）の関係を示している。

この図から明らかなように、 $N_2$  ガスの流量が  $10\text{cc}/\text{min}$  以上なら本発明の効果が現れ、第5図と第6図から  $N_2$  ガスの流量が  $10\text{cc}/\text{min}$  乃至  $50\text{cc}/\text{min}$  なら生成膜の組成や特性に影響を与えずに効果を発揮できる。

以上のように縦型減圧気相成長法により窒化珪素膜または、酸化珪素膜例えば二酸化珪素膜の形成例について説明したが、反応炉を水平に配置した横型減圧気相成長法あるいはプラズマ（Plasma）気相成長法に本発明を適用しても同様な結果が得られることを付記する。

#### 〔発明の効果〕

本発明方法を適用した減圧気相成長法によれば、成膜回数を重ねても反応炉に接続するガス供給管内に副生成物が殆ど堆積されずまた、副生成物の飛散による被処理半導体基板への汚染が抑制できる。更に、被処理半導体基板におけるパーティクルサイズ（Particle Size 粒径）が  $0.3\mu\text{m}$  以上のパーティクル（粒子）数（縦

軸）と成膜回数（横軸）の関係を示した第8図では、成膜回数の増加に伴う被処理半導体基板への付着粒子数の増加度が従来方法に比べて本発明方法の方が抑えられているのが明らかである。また、反応炉に接続される供給管内に副生成物が殆ど堆積されないために供給管先端からの閉塞などの懸念が解消され、ひいては信頼性が向上した。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、従来の減圧気相成長装置の断面図、第2図は、二種類の材料ガス供給管が接続されている減圧気相成長装置の供給管近傍の断面図、第3図は、従来の減圧気相成長法における窒化珪素膜の成膜回数（横軸）と窒化珪素膜が堆積した被処理半導体基板における粒子数の関係を示す図、第4図は、本発明方法を適用した窒化珪素膜形成用減圧気相成長装置の断面図、第5図は、本発明方法を適用した酸化珪素膜形成用減圧気相成長装置の断面図、第6図は、本発明方法により窒化珪素膜を外気巻き込み防止用  $N_2$  供給管を使用して形成する際に供給した  $N_2$  ガス量（横軸）と窒化珪

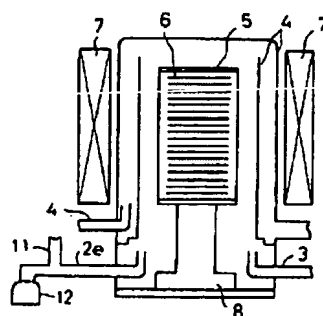
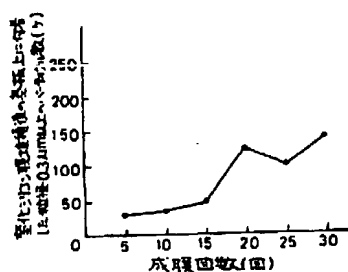
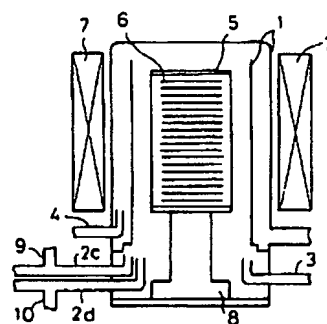
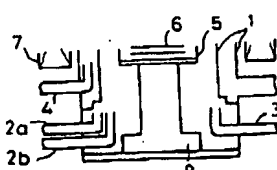
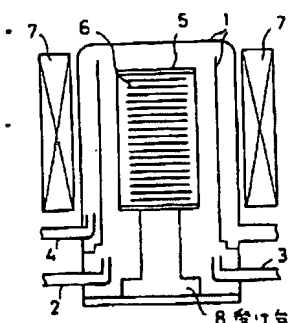
素膜の膜厚均一性（縦軸%）を示すグラフ、第7図は、本発明方法における窒化珪素膜を外気巻き込み防止用  $N_2$  供給管を使用して形成する際に供給した  $N_2$  ガス量（横軸）と被処理半導体基板に付着した粒子数の関係を示すグラフ、第8図は、窒化珪素膜の成膜回数（横軸）と被処理半導体基板に付着した粒子数（縦軸）の関係を従来と本発明方法と比較して示すグラフである。

- 1：反応炉、
- 2、2a、2b、2c、
- 2d、2e：材料ガス供給管、
- 3：大気復帰用不活性ガス供給管、
- 4：外気巻き込み防止用ガス供給管、
- 5：石英製ボード、 6：被処理半導体基板、
- 7：ヒータ、 8：受け台、
- 9： $NH_3$  ガス供給管パージ用  
不活性ガス供給管、
- 10： $SiH_2Cl_2$  ガス供給管パージ用  
不活性ガス供給管、
- 11：TEOS ガス供給管パージ用

不活性ガス供給管、

12：ソースタンク。

代理人 弁理士 大胡典夫



- 1: 反応式
- 20-a: 材料科学の供給管
- 3: 大気中の不活性ガス
- 4: 材料科学の供給管
- 5: 反応管の構造
- 6: 反応管の構造
- 7: 反応管
- 8: 反応管
- 9: 反応管
- 10: 反応管
- 11: 反応管
- 12: 反応管

